

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-327372

(43)Date of publication of application : 28.11.2000

(51)Int.Cl.

C03C 17/30

C04B 41/84

G02B 6/10

(21)Application number : 2000-124433

(71)Applicant : CORNING INC

(22)Date of filing : 25.04.2000

(72)Inventor : CROOK RUSSELL A  
WEBB JAMES E

(30)Priority

Priority number : 99 131013    Priority date : 26.04.1999    Priority country : US

## (54) STABILIZATION OF GLASS CERAMIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To minimize the change in dimensions and coefficient of thermal expansion due to reaction with water content under high temperature and humidity and stabilize a ceramic body having microcrack by subjecting glass ceramic body to treatment with a metasilicic acid alkali aqueous solution, treatment with a non-porous silane solution or continuous treatment with metasilicic acid alkali and a silane.

SOLUTION: Sodium metasilicate alone, a highly nonpolar silane (e.g. pentafluorophenylpropyltrimethoxysilane) alone or a coating material obtained by successively mixing these two materials is used in order to stabilize the ceramic body. Namely, a method for immersing the ceramic body in 0.4% aqueous solution of metasilicate for 4 days and then drying the ceramic body in a desiccator, a method for immersing the ceramic body in 5% silane solution and a solution containing cyclohexane, ethanol and n-butanol or a method for immersing the ceramic body in sodium metasilicate solution for 2 min and successively immersing the ceramic body in a silane solution for 5 days is adopted. Sequential change of dimensions with time is minimized by these treatments to stabilize value of coefficient of thermal expansion of a substrate material.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-327372

(P2000-327372A)

(43) 公開日 平成12年11月28日 (2000. 11. 28)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード\* (参考)

C 0 3 C 17/30

C 0 3 C 17/30

A

C 0 4 B 41/84

C 0 4 B 41/84

A

G 0 2 B 6/10

G 0 2 B 6/10

C

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-124433 (P2000-124433)

(22) 出願日 平成12年4月25日 (2000. 4. 25)

(31) 優先権主張番号 1 3 1 0 1 3

(32) 優先日 平成11年4月26日 (1999. 4. 26)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 397068274

コーニング インコーポレイテッド

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14831

コーニング リヴァーフロント プラザ  
1

(72) 発明者 ラッセル エイ クルック

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870

ペインテッド ポスト オマリア サー  
クル 104

(72) 発明者 ジェイムズ イー ウェブ

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830

コーニング ハイ ロード 102

(74) 代理人 100073184

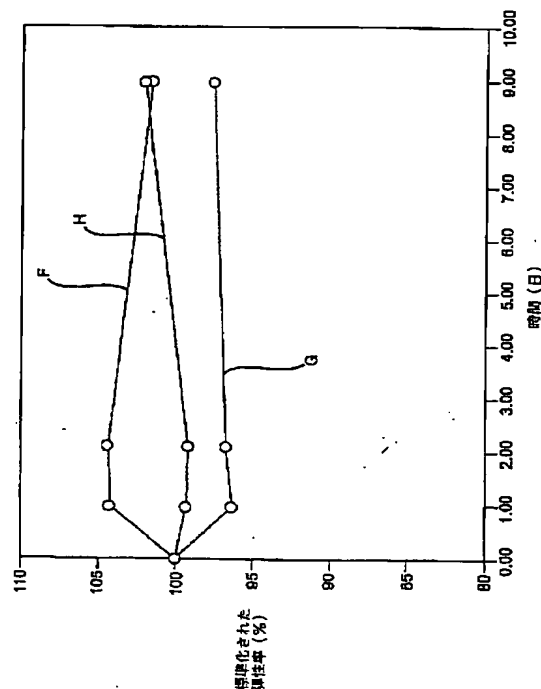
弁理士 柳田 征史 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ガラスセラミックの安定化方法

(57) 【要約】

【課題】 高温多湿雰囲気に対して、水分との反応による寸法およびCTEの値の変化を最小にした、マイクロクラックを備えたガラスセラミック、特にアルミノ珪酸塩ガラスセラミックの安定化方法を提供する。

【解決手段】 ガラスセラミック体を、メタ珪酸アルカリ水溶液によって、または水に関して強い非極性を有するシラン溶液によって、または上記メタ珪酸アルカリおよびそれに続く上記シランによって被覆する。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 広い内部表面領域を備えたガラスセラミック体が高湿度雰囲気中にさらされた場合の寸法および／または熱膨張係数の非可逆的変化に対するガラスセラミック体の安定化方法であって、  
該ガラスセラミック体を、メタ珪酸アルカリ水溶液によって、または水に関して強い非極性を有するシラン溶液によって、または前記メタ珪酸アルカリおよびそれに続く前記シランによって被覆することを特徴とする前記方法。

【請求項2】 前記ガラスセラミックの表面に被覆を施し、該被覆の有効性を、選択された機械共振周波数の間隔をおいた時間毎の反復測定によって決定することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 その表面から体内に延びるマイクロクラックを有し、該マイクロクラックの壁に結合された非極性シランを備えて、前記マイクロクラックの表面に水分が近付くのを阻止するようにしたことを特徴とするガラスセラミック体。

【請求項4】 前記非極性シラン被覆の上にメタ珪酸ナトリウム被覆を備えていることを特徴とする請求項3記載のガラスセラミック体。

【請求項5】 負の熱膨張係数を有する基板に結合された、正の熱膨張係数を有する光学素子を備え、前記基板が、マイクロクラックへの水分の侵入を阻止する非極性シラン被覆を備えた、マイクロクラックを有するアルミノ珪酸塩族のガラスセラミックからなることを特徴とする遠隔通信システム部品。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】 本発明はガラスセラミックの安定化方法に関するものである。

**【0002】**

【従来の技術】 ガラスセラミックは良く知られた合成無機材料である。ガラスセラミックは一般に、適当な前駆物質のガラスを溶かし、かつ少なくとも一つの結晶相をガラス内に自然に成長させることによって生成される。これは通常、ガラス母材内に一様に分散される一つまたはそれ以上の結晶相にガラスの一部を転化させる熱処理によって達成される。ガラスセラミックは一般に、その主成分の結晶相の名称または性質で呼ばれる。

【0003】 特性の広く異なる種々の形式のガラスセラミックが開発されてきた。極めて高い正の係数から比較的低い負の係数まで多様に異なる熱膨張係数（CTE）を有するガラスセラミックについての記述が従来からなされてきた。本発明は、それに限定されるものではないが、アルミノ珪酸塩ガラスセラミック、特に負のCTEを有するベータ・ユークリプタイト（beta-eucryptite）ガラスセラミックに関するものである。

【0004】 ベータ・ユークリプタイト・ガラスセラミ

ック体は、遠隔通信部品への用途が見出された。このような用途の一つは、温度補償性を有するファイバ内のブラッグ（Bragg）格子である。例えば図1に示されているように、負のCTEを有する基板上に取り付けられた正のCTEを有するファイバの形態を探る素子である。この構成により、ファイバの正のCTEのみならず屈折率変動も補償される。ファイバ内のブラッグ格子およびその製造に関しては、米国特許第5,104,209号（Hill外）および第5,351,321号（Snitzer外）に記載されている。この用途に対しては、負のCTEを有するアルミノ珪酸塩ガラスセラミック、特にベータ・ユークリプタイト・ガラスセラミックの採用が望ましいことが判っている。

**【0005】**

【発明が解決しようとする課題】 不幸にも、アルミノ珪酸塩ガラスセラミックは、その表面領域に、細かいひび割れ（以下、マイクロクラックと呼ぶ）の入った多孔性組織を備える傾向を示す。この特徴がガラスセラミック組成体の高い極性の性質と組み合わせられると、マイクロクラック組織内に水分を吸収する強い傾向を有することになる。ガラスセラミック内の極性成分、特にアルミナが水分と反応すると、寸法的増大が生じる。勿論、このような寸法的増大は、格子として使用する材料にとって望ましくないことである。

【0006】 ガラスセラミックが水分と反応すると、ガラスセラミックの組成が変化し、したがってCTEの値が変化する傾向もある。勿論このことは、望ましくないさらなる不安定化現象である。

【0007】 したがって、本発明の基本的な目的は、高温多湿雰囲気に対して、水分との反応による寸法およびCTEの値の変化を最小にした、マイクロクラックを備えたガラスセラミック、特にアルミノ珪酸塩ガラスセラミックの安定化方法を提供することにある。

【0008】 他の目的は、遠隔通信機器に用いるための安定化されたガラスセラミック部品を提供することにある。

【0009】 さらなる目的は、水分との反応による寸法またはCTEの変化が最小な状態で用いることができる、マイクロクラックを備えたガラスセラミックの処理方法を提供することにある。

【0010】 固有の目的は、ファイバ内に温度補償性ブラッグ格子を生成させるのに用いることが可能な負のCTEを有するマイクロクラックを備えたガラスセラミックの処理方法を提供することにある。

【0011】 その他の固有の目的は、高温多湿雰囲気中で用いるのに適した温度補償性ブラッグ格子を提供することにある。

**【0012】**

【課題を解決するための手段】 本発明の一部は、広い内部表面領域を備えたガラスセラミック体が高湿度雰囲気

にさらされた場合の寸法および／または熱膨張係数値の変化に対するガラスセラミック体の安定化方法に関するもので、この方法は、上記ガラスセラミック体を、メタ珪酸アルカリ水溶液によって、または水に関して強い非極性を有するシラン溶液によって、または上記メタ珪酸アルカリおよびそれに続く上記シランによって被覆することらの特徴とするものである。

【0013】本発明はさらに、外部雰囲気条件にさらされる広い露出された内部表面領域を備えたガラスセラミック体に関するもので、このガラスセラミック体は、メタ珪酸アルカリ水溶液によって、または水に関して強い非極性を有するシラン溶液によって、または上記メタ珪酸アルカリおよびそれに続く上記シランによって被覆され、これによって、このガラスセラミック体が、寸法および／または熱膨張係数値の変化に対して安定化される。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。

【0015】本発明は、遠隔通信システムに用いるためのベータ・ユークリプタイト・ガラスセラミックの安定化の要求からなされたものである。したがって、本発明は、ガラスセラミック族の典型的な一員であるアルミノ珪酸塩、ベータ・ユークリプタイトに関して記述してある。しかしながら、本発明は、マイクロクラックによって問題が生じているマイクロクラックを有するその他のガラスセラミックにも適用されること明らかである。

【0016】便宜上、本発明の記載では、単純な、しかし典型的な非感熱化されたブラッグ格子が引用されている。このような格子の簡単な斜視図が図1に示されている。

【0017】屈折格子（またはブラッグ格子）は狭い波長帯の光を反射させる感光性素子である。一般に、これらの素子はナノメートルで測定されるチャンネル間隔を有する。ブラッグ効果を利用した光学フィルタを構築する一つの方法は、光ファイバのコア内に少なくとも1個の周期性格子埋め込むことである。このコアは、クラッドを通して2本の紫外線ビームの干渉パターンにさらされる。この露光によって、ファイバの軸線に対して直角方向に向いた屈折格子が生成する。

【0018】ファイバ格子で反射される光の周波数は、通常、格子領域の温度によって変化する。そのため、このようなフィルタは、反射光の周波数が温度に対して相対的に無関係でなければならない用途には用いることができない。温度変化に鈍感なシステムの案出が必要なことが明らかである。

【0019】提案された一つの温度補償性素子は、負のCTEを有する基板の表面に固着された正のCTEを有するファイバ部品を備えている。リチア・アルミノ珪酸塩ガラスセラミック、すなわちベータ・ユークリプタイ

トは、負のCTEを有する基板材料として提案されてきた。正のCTEを有するシリカファイバ、またはゲルマニア・シリカファイバがベータ・ユークリプタイト基板に固着される。

【0020】図1には、符号20が付された格子素子が示されている。素子20は、ベータ・ユークリプタイトの平らなブロックから形成された基板22を備えている。紫外線で誘起された少なくとも1個の屈折格子26が書き込まれた光ファイバ24は、基板22の表面28上に取り付けられている。ファイバ24は、表面28の両端の点30および32において基板22に固着されている。固着点30および32におけるファイバ24の固着は、封止ガラス材料からなる小さいボタンで行なわれている。

【0021】図示された格子装置においては、ファイバ24が常に一直線であつ負の熱膨張から生じる圧縮力を受けないことが重要である。したがって、ファイバ24には通常張力がかけられる。ファイバ24は、それが固着される以前に、重り34によって管理された張力がかけられた状態で配置され、適当な張力を選択すれば、予測される全ての使用温度においてファイバ24に圧縮力がかかることは決してない。

【0022】前述のように、基板における寸法変化を回避することが望ましい。温度変化の影響を避けるために、負のCTEと正のCTEとの釣合いが取られる。しかしながら、ベータ・ユークリプタイトはマイクロクラックが生じる強い傾向がある。このことは、この材料が水分の存在下で、特に高湿度条件下で動作しなければならないときに問題を生じる。

【0023】マイクロクラックを有するガラスセラミックに対し、特にベータ・ユークリプタイトのような高い有極性の材料に対し、水分は二つの望ましくない影響を与えることが判っている。第1は、水分がクラックの先端または細孔内に侵入すると、応力が加わっている材料内にクラックが生じて増殖しかつより深くなる傾向がある。これにより、ガラスセラミック体に望ましくない寸法変化が生じる。

【0024】水分は、クラックの先端において、およびクラックの先端から後方に、クラックの壁に沿ってアルミナおよびシリカと反応する傾向があることも判っている。これによって、クラックの先端が塞がれ、クラックの成長が止まる可能性がある。これは望ましいことではあるが、材料のCTEも変化させる傾向がある。このことは、基板とファイバとの間のCTEのバランスを変えるので望ましくない現象である。このような望ましくない作用に対処するために、マイクロクラック内に水分が侵入するのを阻止することが可能な材料の研究が行なわれてきた。材料に対する水分の影響を測定するために、また、この水分の影響を最小にするように意図された処理剤の有効性も測定するために、二種類の測定システム

が用いられてきた。一つの測定システムでは、材料のブロックまたはシートのそれを横切る方向の寸法変化を測定するマイクロメータを実質的に用いている。

【0025】他の測定システムでは、共鳴超音波分光（RUS）として知られている技法をに用いている。本発明では、この技法が、材料内の選択された機械共振モードの周波数の連続的測定を行なうために用いられる。測定可能な共振周波数は多様である。実際問題として、共振周波数は類似のまたは対応する態様で変化するので、所定の周波数が選択され、かつ長時間追跡される。弾性率（E）と呼ばれる値が材料の性質として測定される。この値は周波数の平方に比例する。

【0026】図2は、CTEと周波数との関係を示すグラフであり、測定値は弾性率を決定するのに用いられる。図2において、 $CTE \times 10^{-7} / ^\circ C$ の値は縦軸に示され、キロヘルツ（kHz）で測定された周波数は横軸に示されている。通常、多少の測定誤差はあるが、図2の直線がこの関係を大体表している。したがって、周波数の変化から計算された弾性率の変化を、材料のCTEの変化に換算することができる。

【0027】長時間に亘るマイクロクラックの成長の測定に意味のある値は、出発点を100%とする弾性率におけるパーセンテージの変化である。もし弾性率におけるパーセンテージの変化が時間とともに減少すれば、被測定材料におけるマイクロクラックが成長していることを意味する。弾性率が時間とともに増大すれば、マイクロクラックの成長が止まったことを示す。

【0028】しかしながら、ある種の基板は、マイクロクラックの先端およびその壁に沿って溶解し沈降する。これにより、基板のCTEが変化することになり、基板とこの基板上に固着された能動素子との間のCTEバランスが変化する。多少の実質的な変化も、材料の効果的な使用に対して有害である。寸法においても、CTEにおいても、変化しないことが理想的状態である。しかしながら、実際問題として、約10%未満の正の変化は許容範囲と思われる。

【0029】図3および図4は、2本のベータ・ユークリプタイト棒において観察された弾性率の変化を示すグラフである。一方の棒は焼成後直ちに測定した。他方の棒は、水にさらすことを含む前安定化処理を施した。両テストピースとも1300℃で16時間、その後800℃で2サイクルの焼成を行なった。双方の図において、暴露以前の、すなわち焼成直後の弾性率を100%として標準化された弾性率を縦軸にプロットされている。暴露時間（日）は横軸にプロットされている。図3における曲線Aは、焼成直後、温度22℃、相対湿度100%の雰囲気中に9日間さらされた棒の弾性率データを示す。図4における曲線Bは、安定化処理を施された棒の弾性率データである。この処理は、テストピースを24時間水に漬け、温度85℃、相対湿度85%の加湿装置内に

1週間配置し、次いでテストピースを100℃の炉内で16時間乾燥させることからなる。

【0030】曲線Aは、約3時間で約80%に急落している。次に1日の終りに95%以上に徐々に回復している。この回復は時間経過とともに継続し、数日後ほぼ平になっている。これに対して、曲線Bは、数日で約120%に鋭く上昇し、次いでこのレベルをずっと持続している。これら双方の変化は、非感熱素子に用いることができない不安定状態を表している。

【0031】マイクロクラックを有する材料の使用を可能にするためには、効果的な絶縁手段が必要であることが明らかになった。ある程度の不安定性は許容できることを認識したが、その程度は、図3および図4に示されたものよりもかなり小さい。

【0032】このことから、マイクロクラック内に入り込んで、それらが不安定化雰囲気中にさらされるのを阻止する処理についての研究が導かれた。焼成後のベータ・ユークリプタイト材料に塗るために、2種類のシリコンを主成分とする材料を選択した。初期試験は、温度22℃、相対湿度100%の加湿装置内で行なった。この試験は、高度に非極性のシラン、すなわち（ペンタフルオロフェニル）プロピルトリメトキシ・シラン単独、またはメタ珪酸ナトリウム単独、または上記二つの材料を順次混合した被覆材料を用いて行なった。

【0033】ベータ・ユークリプタイトの実質的に同一のテストピースを用いて、C、D、Eで示されている3種類のサンプルを用意した。各テストピースに対しては、焼成後直ちに表面処理を行なった。テストピースCは、高度に非極性の（ペンタフルオロフェニル）プロピルトリメトキシ・シランの5%溶液で処理した。このテストピースは、5%のシランに加えて、40%のシクロヘキサンと、40%のエタノールと、10%のn-ブタノールと、5%の2-ブトキシ・エタノールを含む溶液に浸した。この溶液は、意図的に無水状態に保って、シランと、テストピースのマイクロクラック内に吸収された水分との間の加水分解を促進した。

【0034】サンプルDについての第2のテストピースは、メタ珪酸塩0.4%水溶液に4日間漬け、その後デシケータで乾燥させた。

【0035】サンプルEについての第3のテストピースは、上記メタ珪酸ナトリウム溶液に2分間漬け、次いで上記シラン溶液に5日間漬けた。

【0036】図5は、図3および図4に対応するグラフである。図5はサンプルC、D、Eについて行なった10日間の弾性率測定結果を示している。弾性率は縦軸にプロットされ、時間（日）は横軸にプロットされている。測定データは、サンプル名に対応する曲線C、D、Eとしてプロットされている。

【0037】上記試験結果を見て、さらに、焼成直後、ベータ・ユークリプタイトのテストピースを一晩（16

時間) 水に漬け、100℃の炉内で乾燥させた。F、G、Hで示されたテストピースの基板には以下のような表面処理を施した。

【0038】F. (ペンタフルオロフェニル) プロピルトリメトキシ・シランの5%溶液に3日半漬けた。

G. メタ珪酸塩の0.4%水溶液に2日半漬け、次いでデシケータ内に1日間貯蔵した。

H. メタ珪酸塩に3日間漬け、次にシラン溶液に1日間漬けた。

【0039】図6は、図3、図4、図5に対応するグラフである。図6はサンプルF、G、Hについて行なった10日間の弾性率測定結果を示している。前と同様に、弾性率は縦軸にプロットされ、温度22℃、相対湿度100%での暴露時間(日)は横軸にプロットされている。測定データは、サンプル名に対応する曲線F、G、Hとしてプロットされている。

【0040】以上を要約すると、図3～図6に示されたデータは、高湿度条件に対するマイクロクラックを有するアルミノ珪酸塩ガラスセラミックの安定性が、メタ珪

テスト棒	焼成後	その後の	メタ珪酸塩に	シランに	弾性率の変化	平均ΔCTE
	水に浸漬	続き	浸漬	浸漬	(%)	
1	24時間	24時間	5日間	3日間	+6.4	2.49
2	24時間	ナシ	5日間	3日間	+6.8	5.39
3	ナシ	ナシ	5日間	ナシ	+7.5	1.47
4	ナシ	ナシ	5日間	3日間	+8.9	1.79

処理が施されたテストピースの弾性率に負の変化が見られないのは、寸法的安定が達成されたことを示している。弾性率の増大を10%未満に抑えることができたことは、非感熱性部品における基板の使用を許容するCTEの値の適度な安定を示している。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を適用した、非感熱性光ファイバ格子素子の斜視図

【図2】材料のCTEと周波数(kHz)との関係を示すグラフ

【図3】本発明による処理が施されていないガラスセラミック体の特性を示すグラフ

【図4】本発明による処理が施されないガラスセラミッ

酸ナトリウムまたは疎水性シランの被覆を施すことによって改善されることを示している。これら2種類の被覆は、ベータ・ユークリプタイトの表面に順次施されることが好ましい。ガラスセラミックを水に浸し、次いで乾燥させる、好ましくは炉で焼くという前処理を施すことによって、上記安定性をさらに改善することができる。実際の効果は、寸法の経時変化が最小になり、かつ基板材料のCTEの値が安定化されたことである。

【0041】周囲温度で得られる好ましい結果を考慮して、一連の試験は、工業標準条件である相対湿度85%、温度85℃で行った。テスト棒はこれら標準条件に20日間さらした。各テスト棒の処理の種類は下記の表に示してある。標準化された弾性率におけるパーセンテージの変化は、時々チェックし、最終的な値(正の最大値)を表に記録した。ΔCTEの値は各試験の3種類のサンプルの平均値であり、それを記録してある。

#### 【0042】

#### 【表1】

ク体の特性を示すグラフ

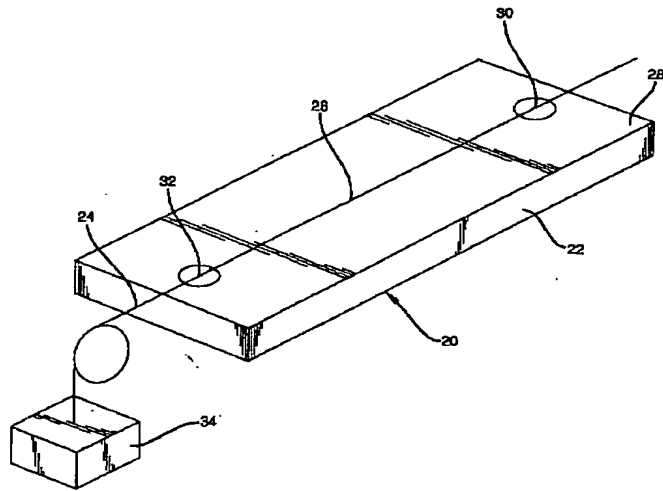
【図5】本発明による処理が施されたガラスセラミック体の特性を示すグラフ

【図6】本発明による処理が施されたガラスセラミック体の特性を示すグラフ

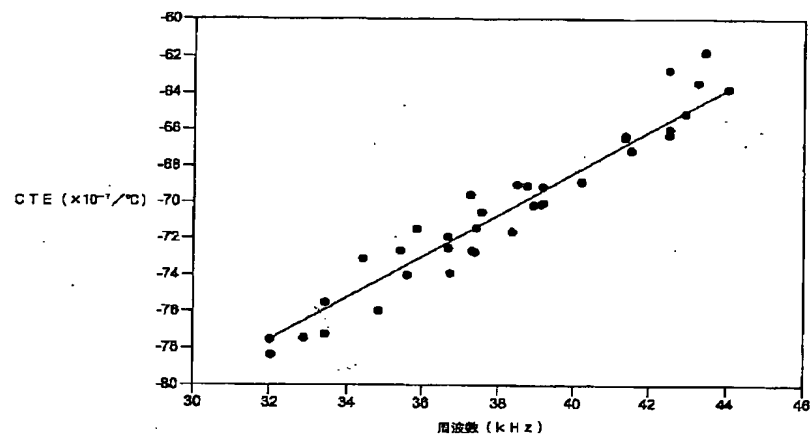
#### 【符号の説明】

20	格子素子
22	基板
24	光ファイバ
26	反射格子
28	表面
30, 32	固着点
34	重り

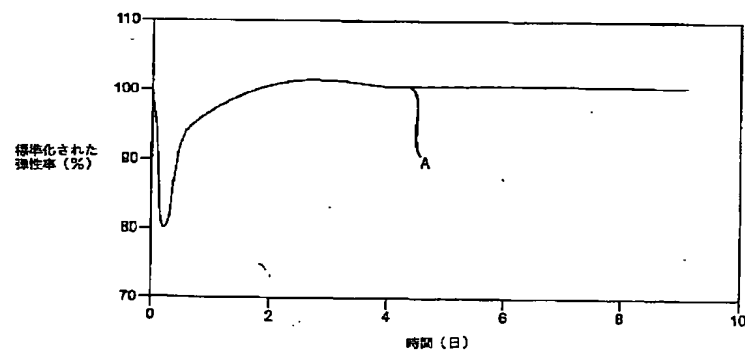
【図1】



【図2】

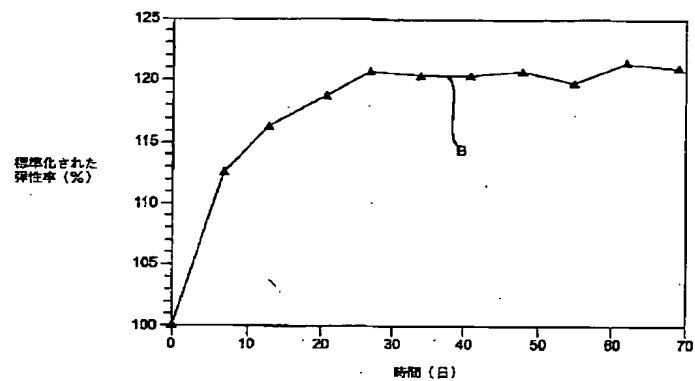


【図3】

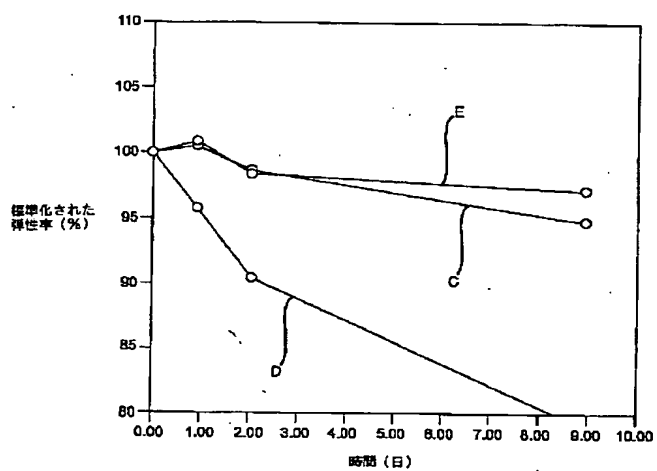




【図4】



【図5】



【図6】

